

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2003年 4月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2003-125477

[ST.10/C]:

[JP2003-125477]

出 願 人

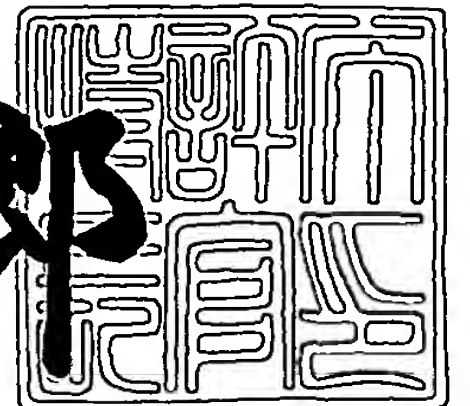
Applicant(s):

日本特殊陶業株式会社

2003年 5月23日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3038656

【書類名】 特許願  
【整理番号】 PL336NGK  
【提出日】 平成15年 4月30日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H05K 1/03  
【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 小嶋 敏文

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 若園 誠

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 高田 俊克

【特許出願人】

【識別番号】 000004547

【氏名又は名称】 日本特殊陶業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100082500

【弁理士】

【氏名又は名称】 足立 勉

【電話番号】 052-231-7835

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-201223

【出願日】 平成14年 7月10日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-380796

【出願日】 平成14年12月27日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007102

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9902936

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 充填材及びそれを用いた多層配線基板並びに多層配線基板の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フィラーと熱硬化性樹脂と硬化剤と硬化触媒とを含有し、溶剤を含有しない充填材であって、前記熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂、前記硬化剤としてジシアンジアミド系硬化剤、を含有したことを特徴とする充填材。

【請求項 2】 前記硬化触媒として、少なくともウレア系化合物を含有したことを特徴とする請求項 1 に記載の充填材。

【請求項 3】 前記ジシアンジアミド系硬化剤として、粉末状、樹枝状及びフレーク状から選ばれる少なくとも一種の形態であるものを用いたことを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の充填材。

【請求項 4】 前記フィラーは、平均粒子径が  $0.1 \mu\text{m}$  以上  $12 \mu\text{m}$  以下、最大粒子径が  $75 \mu\text{m}$  以下の略球形であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 3 の何れか一項に記載の充填材。

【請求項 5】 配線基板に形成されたスルーホールに請求項 1 ～請求項 4 の何れか一項に記載の充填材を充填し、該スルーホールから露出した充填材の上面に導体層を形成したことを特徴とする多層配線基板。

【請求項 6】 前記導体層の上面に形成された絶縁層と、この絶縁層の上面に形成された導体パターン層と、該導体層と該導体パターン層とを電氣的に接続するバイア導体とを有することを特徴とする請求項 5 に記載の多層配線基板。

【請求項 7】 前記スルーホールの孔径が  $200 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 5 又は請求項 6 に記載の多層配線板。

【請求項 8】 配線基板に形成されたスルーホールに請求項 1 ～請求項 4 の何れか一項に記載の充填材を充填して硬化させ、次いで、前記配線基板の表面に露出した該充填材の上面に導体層を形成することを特徴とする多層配線基板の製造方法。

【請求項 9】 前記導体層の上面に絶縁層を積層し、更に、該絶縁層にバイアホールを穿設し、該絶縁層の上面および該バイアホールの内壁面に導体パターン

層およびバイア導体をそれぞれ形成し、該導体パターン層と該導体層を該バイア導体により接続することを特徴とする請求項 8 に記載の多層配線基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、配線基板の上面に絶縁層と導体層が複数積層されて構成される多層配線板において、スルーホールに充填される充填材及びそれを用いた多層配線基板並びに多層配線基板の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子機器の小型化や軽量化、高密度実装化に伴い、配線基板の上面に絶縁層と導体層とを複数積層した多層配線基板の開発が進められている。

一般に多層配線基板は、配線基板にスルーホールを形成し、このスルーホールの内壁にメッキをして導体を形成したり、このスルーホールに導電ペースト充填したりして、前記配線基板の両面に形成した導体層間の電氣的接続を行う。前記スルーホールの内壁に導体を形成した場合には、このスルーホールに充填材を充填する。そして、前記充填材の上面を覆うように導体層や絶縁層を積層することによって多層配線基板が構成される。

【0003】

前述の充填材の組成は、熱硬化性樹脂としてビスフェノール型エポキシ樹脂、硬化剤としてイミダゾール系硬化剤、添加成分として無機粒子が用いられているものがある（例えば、特許文献 1 参照）。

また、配線基板に絶縁層及び導体層を複数積層し、スルーホールやバイア導体によって導体層を接続した構成を有する多層配線基板がある。この多層配線基板では、まず、配線基板の両面に形成された導体層が、スルーホールの内壁に沿って形成された導体によって接続される。次いで、スルーホールに有機系高分子からなる充填材が充填され、この充填材の上面に、スルーホールの導体の露出面と接続するように、導体層が印刷によって積層される。次いで、この導体層の上面

に絶縁層が積層され、さらに、この絶縁層の上面に導体パターン層やソルダーレジスト層が印刷によって積層される。次いで、前記絶縁層にバイア導体が形成され、このバイア導体によって、前記充填材上面の導体層と前記絶縁層上面の導体パターン層が接続される（例えば、特許文献2参照）。

#### 【0004】

##### 【特許文献1】

特開平10-75027号公報（第5-7頁、第1図）

##### 【特許文献2】

特開平6-275959号公報（第5-8頁、第1-7図）

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特許文献1に開示された技術によれば、耐熱性試験、耐湿性試験、例えばプレッシャークッカー試験などの加速試験などにおいて、充填材とこの充填材の上面に積層した導体層との密着力が、その試験前後で大きく低下するため、充填材とその上面に積層した導体層との剥離が発生し易く、延いてはその上面に積層した絶縁層、導体パターン層、ソルダーレジスト層などの界面に間隙（デラミネーション）が発生したり、クラックが発生したりし易いという問題点がある。

#### 【0006】

また、特許文献2に開示された技術によれば、充填材とこの充填材の上面に積層した導体層との密着強度が不足すると、熱衝撃試験やプレッシャークッカー試験などにおいて、充填材の上面に積層した導体層、絶縁層、導体パターン層、ソルダーレジスト層等の界面に間隙（デラミネーション）が発生したり、クラックが発生したりしやすいという問題点がある。

#### 【0007】

本発明は、前記問題点を解決するもので、スルーホールに充填された充填材とこの充填材の上面に印刷した導体層との密着強度を向上でき、熱衝撃試験やプレッシャークッカー試験などにおいても、充填材の上面に積層した導体層、絶縁層、ソルダーレジスト層等の間隙（デラミネーション）やクラックなどの発生を低

減できる充填材及びそれを用いた多層配線基板並びに多層配線基板の製造方法を提供することを目的とするものである。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段及び発明の効果】

かかる目的を達成するためになされた特許請求の範囲に記載の発明は、フィラーと熱硬化性樹脂と硬化剤と硬化触媒とを含有し、溶剤を含有しない充填材であって、前記熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂、前記硬化剤としてジシアンジアミド系硬化剤を含有したことを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

上記の充填材によれば、配線基板に形成したスルーホールにこの充填材を充填して硬化すると、熱衝撃試験やプレッシャークッカー試験などにおいて、充填材とその上面に積層した導体層との密着力の低下が少なく、延いては、充填材とその上面に積層した導体層、絶縁層、導体パターン層、ソルダーレジスト層等との接続界面に間隙（デラミネーション）やクラックなどの発生を低減できるという作用効果が得られる。

【 0 0 1 0 】

本発明の充填材は、熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂を用いると好ましい。特に、ビスフェノール型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、グリシジルアミン型等、脂環式のものを用いると好ましい。その理由は、耐熱性、耐薬品性、流動性などが優れているからである。さらには、グリシジルアミン型やビスフェノール型を主成分とするものが良く、アミノフェノール型、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型が好ましい。その理由は、アミノフェノール型、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型は、耐熱性、耐薬品性、流動性などを考慮すると最も好ましく、これらは、粘度が低いため、スルーホールへの充填材として用いた場合、充填性が優れているからである。

【 0 0 1 1 】

本発明の充填材は、フィラーを含むので充填材が硬化するときの熱膨張を制御できる。硬化するときの収縮の抑制、更には硬化後の熱膨張抑制ができる。本発明の充填剤に添加するフィラーとは、セラミックフィラー、誘電体フィラー、金



属フィラー等をいう。セラミックフィラーとしては、シリカ、アルミナ、タルク、炭酸カルシウム、窒化アルミ等を用いるとよい。誘電体フィラーとしては、チタン酸バリウム、チタン酸鉛、チタン酸ジルコン酸鉛等を用いるとよい。金属フィラーとしては、銅、銀、銅と銀の合金等やウイスキーを用いてもよい。また、フィラーの表面に熱硬化性樹脂との密着性を向上させるためにシランカップリング材等を塗布してカップリング処理を行ったり、金属フィラーの防錆を行うために防錆処理を行ったりしても良い。また、フィラーや粉末状の硬化剤の沈降を防止するために、シリカ、チタニア、アルミナ無機超微粒子、高分子系の分散材等を含むしても良い。

#### 【 0 0 1 2 】

また、本発明の充填材は硬化剤としてジシアンジアミド系硬化剤を含むので、この充填材が硬化すると耐熱性、耐薬品性及び酸化剤や塩基などに対する耐食性が優れたものとなり、更には、安定して使用できる寿命が長くて好ましい。

一般に充填材は、熱硬化性樹脂に硬化剤を混合すると保存期間中にも硬化が進むので、安定して使用できる寿命が短期間となる。しかし、本発明の充填材によれば、ジシアンジアミド系硬化剤をエポキシ樹脂からなる熱硬化性樹脂に混合しているので、混合した後の経時変化が少なく、寿命が長くなる。よって、本発明の充填材は、スルーホールに充填する充填材として使用すると作業性が良好となり好ましい。

#### 【 0 0 1 3 】

そして、この充填材には溶剤が含有されていないので、配線基板に形成されたスルーホールに充填すると、この配線基板の製造工程や熱衝撃試験などの信頼性試験において熱負荷が加えられても、充填材のフクレや気泡、クラックなどの密着不良の発生が低減される。

#### 【 0 0 1 4 】

また、硬化剤としてジシアンジアミド系硬化剤を使用した際は、プレッシャークッカー試験前後においての、導体層と充填材との密着強度の劣化が小さいので、この充填材を配線基板に充填して硬化し、この充填材の上面に導体層を形成した際の耐熱試験や耐水試験後のフクレや剥離などを低減することができる。特に



フィラーの添加量が 3 5 v o l %、更には 4 0 v o l %以上となると、ジシアンジアミド系硬化剤を使用することによる密着不良を抑制する効果大きい。

## 【 0 0 1 5 】

尚、本発明の充填剤には、消泡材、レベリング剤、増粘剤等を添加しても良い。

上記に於いて、各原料の添加量は、熱硬化性樹脂と硬化剤との和を 1 0 0 質量部とした質量部 ( p h r ) で示すと、例えば、次のようにすればよい。熱硬化性樹脂及び硬化剤の添加量は、熱硬化性樹脂を 8 9 p h r 以上 9 7 p h r 以下、硬化剤を 3 p h r 以上 1 1 p h r 以下にすればよい。また、硬化触媒及びフィラーの添加量は、硬化触媒を 0 . 5 p h r 以上 9 p h r 以下、フィラーを 1 0 0 p h r 以上 1 0 0 0 p h r 以下にすればよい。

## 【 0 0 1 6 】

特許請求の範囲に記載の発明は、前記硬化触媒としてウレア系化合物を含有することが好ましい。

本発明の充填材は、硬化触媒としてウレア系化合物を含むので、フィラー、熱硬化性樹脂、硬化剤等の偏りが少なく、均一な組成で硬化することができ、更に硬化後の耐熱性に優れ、この耐熱性を得るために 1 2 0 ℃以上 1 8 0 ℃以下の比較的低い温度で硬化させることができて好ましい。

## 【 0 0 1 7 】

また、使用されるウレア系化合物は、ジメチルウレア、芳香族系ウレア、脂環族系ウレア、ハロゲン系ウレアなどが挙げられる。ただし、ハロゲンフリーなどの点から、ハロゲン系ウレアについては使用しない方が好ましい。

特許請求の範囲に記載の発明は、上記の充填材に含有するジシアンジアミド系硬化剤として、粉末状、樹枝状及びフレーク状から選ばれる少なくとも一種の形態であるものを用いることが好ましい。

## 【 0 0 1 8 】

上記の充填材によれば、フィラー、熱硬化性樹脂、硬化剤がムラ無く混合できるので、局所的な未硬化部分の発生が低減できるという作用効果が得られる。

上記のジシアンジアミド系硬化剤の粉末は、平均粒子径が 0 . 1 μ m 以上 1 0

0  $\mu$  m以下の範囲であることが好ましく、更には1  $\mu$  m以上3 0  $\mu$  m以下、更には1  $\mu$  m以上1 5  $\mu$  m以下の範囲が好ましい。その理由は、平均粒子径がこれらの範囲より大きい場合は、配線基板に形成したスルーホールに充填材を充填するときに目詰まりが生じて充填不足となったり、フィラー、熱硬化性樹脂、硬化剤エポキシ樹脂の混練が不均一になったりして好ましくないからである。また、平均粒子径が0. 1  $\mu$  mより小さい場合は、充填剤の寿命や粘度制御が困難になり好ましくないからである。

## 【 0 0 1 9 】

特許請求の範囲に記載の発明は、上記の充填材に含有するフィラーが、平均粒子径が0. 1  $\mu$  m以上1 2  $\mu$  m以下、最大粒子径が7 5  $\mu$  m以下の略球形であることが好ましい。

上記の充填材によれば、配線基板に形成した内径が2 0 0  $\mu$  m以下の小径のスルーホールでも目詰まりを生じることなく充填材を充填できるという作用効果が得られる。

## 【 0 0 2 0 】

フィラーの平均粒子径が1 2  $\mu$  mを越えたり、最大粒子径が7 5  $\mu$  mを越えたりすると、配線基板の絶縁層に形成したスルーホールに充填する際に目詰まりが生じて充填不足となりやすいので好ましくない。また、フィラーの平均粒子径が0. 1  $\mu$  m未満の場合は、充填材の粘度が上昇し、スルーホールに印刷して充填する際に作業性が悪く、印刷時間が増加したり充填不良が生じたりするので好ましくない。また、フィラーの形状は特に、最大粒子径7 5  $\mu$  m以下において略球形であることが好ましい。その理由は、スルーホールの内径が2 0 0  $\mu$  m以下の小径でも充填不良が生じることがないからである。

## 【 0 0 2 1 】

また、フィラーの形状は、更に、最大粒子径5  $\mu$  m以上7 5  $\mu$  m以下において略球形であることが好ましい。最大粒子径が5  $\mu$  m未満であると、フィラーの粒度分布の制御及び充填性や流動性の制御が困難になったり、製造コストが上がったりする為、好ましくないからである。

## 【 0 0 2 2 】

特許請求の範囲に記載の他の発明は、配線基板に形成されたスルーホールに上記の何れか記載の充填材を充填し、このスルーホールから露出した充填材の上面に導体層を形成した多層配線基板である。

上記に記載の多層配線基板によれば、溶剤を含有すること無く、フィラー、熱硬化性樹脂、硬化剤などが均一な組成で硬化する充填材をスルーホールに充填しているので、充填材の上面に印刷した導体層との密着強度が優れ、熱衝撃試験やプレッシャークッカー試験などにおいて、充填材とその上面に形成した導体層との界面に、間隙（デラミネーション）や、クラックなどの発生を低減できるという作用効果が得られる。

#### 【 0 0 2 3 】

配線基板としては、エポキシ基板やビスマレイミドトリアジン樹脂基板、フッ素樹脂基板、その他耐熱性樹脂基板、樹脂シートの複合基板、あるいは、これら樹脂とガラスフィラー、ガラス不織布、銅板、金属板等無機成分や金属成分と複合した基板、あるいは、これら基板の銅貼り積層基板等がある。

#### 【 0 0 2 4 】

特許請求の範囲に記載の発明は、上記の多層配線板における導体層の上面に形成された絶縁層と、この絶縁層の上面に形成された導体パターン層と、該導体層と該導体パターン層とを電氣的に接続するビア導体とを有する多層配線基板にすることが好ましい。

#### 【 0 0 2 5 】

上記の多層配線基板によれば、フィラー、熱硬化性樹脂、硬化剤などが偏り無く均一な組成の状態では硬化可能な、導体層との密着強度が優れた充填材を用いているので、この導体層の上面にビア導体で接続することにより高密度に多層化された多層配線基板であっても、熱衝撃試験やプレッシャークッカー試験などにおいて、充填材の上面に積層した導体層、絶縁層、ソルダーレジスト層等の間隙（デラミネーション）や、クラックなどの発生を低減できるという作用効果が得られる。

#### 【 0 0 2 6 】

特許請求の範囲に記載の発明は、上記の多層配線基板におけるスルーホールの

孔径が $200\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、更に前記導体層の厚みが $20\mu\text{m}$ 以下（但し、0は含まない）であることが好ましい。更に、上記多層配線基板におけるスルーホールの孔径が、 $50\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

#### 【0027】

上記の多層配線基板によれば、スルーホールの孔径が $200\mu\text{m}$ 以下で導体層の厚みが $20\mu\text{m}$ 以下のとき、充填材とこの充填材の露出面を覆う導体層との密着強度を顕著に向上させることができるという作用効果が得られる。

つまり、スルーホールの孔径が $200\mu\text{m}$ 以下の場合、フィラー、熱硬化性樹脂、硬化剤などが偏り無く均一な組成の状態では充填材を硬化させないと、スルーホールの開口部において熱硬化性樹脂、硬化剤、フィラー等の偏った組成部が多くなり、スルーホールに充填した充填材とこの充填材の露出面を覆う導体層との密着強度が低下して剥離しやすくなるからである。また、スルーホールの孔径が $50\mu\text{m}$ 未満であると、充填材のスルーホールへの充填性が好ましくないからである。

#### 【0028】

特許請求の範囲に記載の発明は、配線基板に形成されたスルーホールに上記の何れか記載の充填材を充填して硬化させ、次いで、前記配線基板の表面に露出した前記充填材の上面に導体層を形成することを特徴とする多層配線基板の製造方法である。

#### 【0029】

上記の多層配線基板の製造方法によれば、フィラー、熱硬化性樹脂、硬化剤などが偏り無く均一な組成の状態では硬化が可能で、導体層との密着強度が優れた充填材を用いているので、熱衝撃試験やプレッシャークッカー試験などにおいて、充填材とその上面に積層した導体層との界面に間隙（デラミネーション）や、クラックなどの発生を低減できるという作用効果が得られる。

#### 【0030】

この多層配線基板の製造方法は、例えば以下の工程によって行われる。

まず、スルーホールを形成するために、配線基板にドリルやレーザなどを用いて

貫通孔を形成する。その後、この貫通孔の内壁に無電解メッキを施し、さらに所定の厚みの導体を得るために電解メッキを行う。

【 0 0 3 1 】

次いで、スクリーン印刷や圧入印刷などの公知の方法を使用してスルーホールに充填材を充填する。その後、この充填材を配線基板と共に所定の温度に加熱して硬化させる。その後、配線基板の表面を公知のベルトサンダーやバフ研磨などにより研磨して平坦な面を形成する。充填材の硬化温度は研磨がし易いように、やや低く抑え、研磨の後に再度加熱し硬化しても良い。

【 0 0 3 2 】

次いで、充填材の露出面に、公知の粗化处理、無電解メッキ法及び電解メッキ法によって金属メッキを行い充填材の露出面を覆うように導体層を積層する。その後、前記導体層上にエッチングレジストを形成し、露光、現像、エッチング、剥離などの工程により所定の配線パターンを形成する。この際、充填材の露出面と導体層の密着性を向上させるために、予め、配線基板表面や充填材の露出面に、過マンガン酸塩を用いたウェットエッチングやプラズマ処理を用いたドライエッチングを行うと良い。

【 0 0 3 3 】

特許請求の範囲に記載の発明は、上記の多層配線基板の製造方法において前記導体層の上面に絶縁層を積層し、更に、該絶縁層にバイアホールを穿設し、該絶縁層の上面および該バイアホールの内壁面に導体パターン層およびバイア導体をそれぞれ形成し、該導体パターン層と該導体層を該バイア導体により接続することを特徴とする。

【 0 0 3 4 】

上記の多層配線基板の製造方法によれば、フィラー、熱硬化性樹脂、硬化剤などが偏り無く均一な組成の状態では硬化が可能で、導体層との密着強度が優れた充填材を用いているので、導体層とバイア導体との接続界面に間隙（デラミネーション）やクラックなどの発生を低減できるという作用効果が得られる。

【 0 0 3 5 】

上記の多層配線基板の製造方法は、例えば、配線基板に形成されたスルーホー



ルに充填材を充填し、その上面に導体層を形成した後に、以下の積層工程を追加して行われる。

まず、前記充填材の上面に形成した前記導体層の上面に絶縁層を積層する。この絶縁層は液状、フィルム状のいずれを用いても良く、併用しても良いが、フィルム状のものをを用いると工程数が削減されて好ましい。液状のものをを用いる場合にはスクリーン印刷工法やロールコーター法、カーテンコーター法等を用いて積層すると良い。また、フィルム状のものをを用いる場合には、加熱圧着して積層すると良い。

#### 【 0 0 3 6 】

次いで、前記絶縁層にフォトビア工法またはレーザ工法を用いて絶縁層を貫通するバイアホールを形成する。このとき、バイアホールが配線基板に形成した導体層と重なる位置に形成する。その後、絶縁層の上面からこのバイアホールの内壁を経由し前記導体層の上面に接続するように、導体パターン層とバイア導体とを形成するとよい。

#### 【 0 0 3 7 】

さらに、前記導体パターン層の上面に、複数の絶縁層、導体パターン層、バイア導体を、前記記載した積層工程を用いて交互に積層、形成することにより、配線基板に複数の絶縁層と導体パターン層を積層した多層配線基板が得られる。

#### 【 0 0 3 8 】

##### 【発明の実施の形態】

以下に、一実施の形態を用いて特許請求の範囲に記載の発明について説明する。

##### ①相溶性の評価

まず、熱硬化性樹脂と硬化剤の混合材を作製するために下記の原料を準備した。

#### 【 0 0 3 9 】

熱硬化性樹脂として、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン製、商品名；エピコート 8 2 8）とグリシジルアミン型のエポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン製、商品名；エピコート 6 3 0）を準備した。硬化剤とし



て、ジシアンジアミド系硬化剤（ジャパンエポキシレジン製、商品名；DICY 7；平均粒子径  $7\mu\text{m}$ 、粉末状）を準備した。硬化触媒として、ウレア系化合物である脂環族ジメチルウレア（サンアプロ製、商品名；U-CAT 3503N）、芳香族ジメチルウレア（サンアプロ製、商品名；U-CAT 3502T）及びイミダゾール化合物の 2, 4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1)']-エチル-5-トリアジン（四国化成工業製、商品名；キュアゾール C11Z-A）を準備した。溶剤として、ジメチルホルムアミドを準備した。

## 【0040】

まず、ビーカーに 50 g のエポキシ樹脂を入れ、これに硬化剤 1 g ~ 5 g、硬化触媒を 0.1 g ~ 4 g、溶剤添加の際は 25 g を添加して攪拌、熱硬化性樹脂と硬化剤との混合材を作成した。

このとき、（表 1）に示すように、本発明の実施例として実施例 1 と実施例 2 の混合組成を有する混合材を作製するとともに、本発明の効果と比較するために比較例 1 と比較例 2 の混合組成を有する混合材を作製した。

## 【0041】

【表 1】

	熱硬化性樹脂の 種類	硬化剤 の種類	硬化触媒	溶剤の 有無、 種類	相溶化温度	硬化温度	硬化物の 組成ムラの 有無
実施例 1	エポキシ樹脂 (ビスフェノール A 型)	ジシナンジアミド	芳香族ジメチルウレア	無し	140℃ 以下	160℃	無し
実施例 2	エポキシ樹脂 (ビスフェノール A 型とグリシジルアミン型との混合)	ジシナンジアミド	脂環族ジメチルウレア	無し	140℃ 以下	150℃	無し
比較例 1	エポキシ樹脂 (ビスフェノール A 型)	ジシナンジアミド	2, 4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1)']-エチル-s-トリアジン	有り ジメチルホルムアミド	室温	160℃	無し
比較例 2	エポキシ樹脂 (ビスフェノール A 型)	ジシナンジアミド	2, 4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1)']-エチル-s-トリアジン	無し	硬化温度までに相溶化なし	160℃	有り

実施例 1 は、熱硬化性樹脂としてビスフェノール A 型のエポキシ樹脂を、硬化剤として硬化剤としてジシナンジアミド系硬化剤を、硬化触媒として芳香族ジ

メチルウレアを添加した混合材である。

【 0 0 4 2 】

実施例 2 は、熱硬化性樹脂としてビスフェノール A 型のエポキシ樹脂とグリシジルアミン型のエポキシ樹脂の混合樹脂を、硬化剤としてジシンアンジミド系硬化剤を、硬化触媒として脂環族ジメチルウレアを添加した混合材である。

比較例 1 は、ビスフェノール A 型のエポキシ樹脂を、硬化剤としてジシンアンジミド系硬化剤を、硬化触媒として 2, 4 - ジアミノ - 6 - [ 2 ' - ウンデシルイミダゾリル - ( 1 ) ' ] - エチル - s - トリアジン を添加し、さらに溶剤としてジメチルホルムアミドを添加した混合材である。

【 0 0 4 3 】

比較例 2 は、エポキシ樹脂ビスフェノール A 型のエポキシ樹脂を、硬化剤としてジシンアンジアミド系硬化剤を、硬化触媒として 2, 4 - ジアミノ - 6 - [ 2 ' - ウンデシルイミダゾリル - ( 1 ) ' ] - エチル - s - トリアジン を添加した混合材である。

【 0 0 4 4 】

次いで、ホットプレート上にアルミニウム金属板を介して前記混合材を入れたビーカーを載置し、スパチュラで混合材を攪拌しながら、約 2 0 ° C / 分の速度で徐々に温度上昇させ、相溶性の変化を確認した。相溶性を満たした温度を表 1 に相溶化温度として表した。次いで、前記混合材を 1 0 0 ° C から 1 6 0 ° C の温度雰囲気中に 1 時間から 5 時間放置し硬化させた。このとき、硬化した温度を表 1 に硬化温度として表した。

【 0 0 4 5 】

次いで、混合材の硬化物の断面を顕微鏡で 2 0 0 倍に拡大して観察し、この硬化物の組成ムラ（熱硬化性樹脂と硬化剤との分離、硬化剤残り）の有無を確認し、分離、硬化剤残りが無く均一に分散しているものを良好とし、分離しムラがあるもの、硬化剤残りがあるものを不良とし、表 1 に表した。

【 0 0 4 6 】

表 1 に示すように、本発明の実施例 1 と実施例 2 は、1 4 0 ° C 以下の温度で相溶し、相溶性が優れたものとなった。また、硬化物は、熱硬化性樹脂と硬化剤と

の分離が無く均一に相溶し、硬化後の状態が良好であった。

比較例 2 は、本発明の実施例 1、実施例 2 と比較すると、熱硬化性樹脂と硬化剤は本発明と同等であるが、硬化触媒は本発明の芳香族ジメチルウレアに代えて 2, 4 - ジアミノ - 6 - [ 2 ' - ウンデシルイミダゾリル - ( 1 ) ' ] - エチル - s - トリアジンが添加されている点が本発明とは異なるものである。その結果、比較例 2 は相溶化が硬化温度 1 6 0 °C の温度域までに観察されず、相溶性が劣るものとなった。また、硬化物は、熱硬化性樹脂と硬化剤が分離してムラが多く、硬化後の状態が好ましくなかった。

#### 【 0 0 4 7 】

比較例 1 は、本発明の実施例 1、実施例 2 と比較すると、熱硬化性樹脂と硬化剤は本発明と同等であるが、硬化触媒は本発明の芳香族ジメチルウレア及び脂環族ジメチルウレアに代えて 2, 4 - ジアミノ - 6 - [ 2 ' - ウンデシルイミダゾリル - ( 1 ) ' ] - エチル - s - トリアジンが添加され、さらに溶剤としてジメチルホルムアミドが添加されている点が本発明とは異なるものである。即ち、比較例 1 は比較例 2 の混合材に、更に溶剤としてジメチルホルムアミドを添加したものである。この結果、比較例 1 は、本発明の実施例 1、実施例 2 に比べ室温で相溶し、相溶性が優れたものとなった。しかし、比較例 1 のように溶剤を添加した場合には、硬化物内に溶剤が残留し、配線基板のスルーホールに充填する充填材として用いると、配線基板の熱負荷に対する耐久性が劣化すると考えられる。この点は、次のスルーホール充填評価において、詳細を説明する。

#### 【 0 0 4 8 】

##### ②多層配線基板の作製とスルーホール充填評価

まず、充填材を作製するために下記の原料を準備した。

熱硬化性樹脂として、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン製、商品名；エピコート 8 2 8）を準備した。硬化剤として、ジシアンジアミド系硬化剤（ジャパンエポキシレジン製、商品名；D I C Y 7；平均粒子径 7  $\mu$ m、粉末状）を準備した。硬化触媒として、ウレア系化合物である芳香族ジメチルウレア（サンアプロ製、商品名；U - C A T 3 5 0 2 T）と 2, 4 - ジアミノ - 6 - [ 2 ' - ウンデシルイミダゾリル - ( 1 ) ' ] - エチル - s - トリアジ

ン（四国化成工業製、商品名；キュアゾールC 1 1 Z - A）を準備した。溶剤として、ジメチルホルムアミドを準備した。

## 【 0 0 4 9 】

フィラーとして、平均粒子径  $3\ \mu\text{m}$ 、最大粒子径  $10\ \mu\text{m}$  の Cu 粉末（三井金属鉱業製、商品名 1 3 0 0 Y M）、平均粒子径  $10\ \mu\text{m}$ 、最大粒子径  $44\ \mu\text{m}$  の Cu 粉末（日本アトマイズ加工製、商品名 S F R - C u - 1 0）、平均粒子径  $16.6\ \mu\text{m}$ 、最大粒子径  $128\ \mu\text{m}$  の  $\text{SiO}_2$  粉末（電気化学工業製、商品名 F B - 4 8）、平均粒子径  $5\ \mu\text{m}$ 、最大粒子径  $24\ \mu\text{m}$  の  $\text{SiO}_2$  粉末（電気化学工業製、商品名 F B - 5 L D X）、平均粒子径  $12\ \text{nm}$ 、最大粒子径  $5\ \mu\text{m}$  以下の  $\text{SiO}_2$  粉末（日本アエロジル製、商品名；R Y 2 0 0）を準備した。尚、前記フィラーは、いずれも略球形の粉末を準備した。さらに、消泡剤を（サンノプロ製商品名；ダブロー U 9 9）を準備した。

## 【 0 0 5 0 】

次に、表 2 に表した調合割合になるように各原料を秤量し、容器にいれて攪拌した後、3 本ロールで混練をして充填材を調製した。本発明の実施例として、実施例 3、実施例 4、実施例 5 の調合組成を有する充填剤を作製するとともに、本発明の実施例と比較するために比較例 3、比較例 4、比較例 5 の調合組成を有する充填剤を作成した。尚、表 2 において、各原料の添加量は、熱硬化性樹脂と硬化剤の和を  $100$  質量部とした質量部（p h r）で示した。

## 【 0 0 5 1 】

【表 2】

充填材の調合組成													剥離 又は クラック の発生
	熱硬化 性樹脂 の 添加量 (phr)	硬化剤 ジシアン ジアミド 添加量 (phr)	硬化触媒の種類 と添加量 (phr)	溶剤の 有無、 種類と 添加量 (phr)	フィラーの種類と添加量				消泡 剤の 添加量 (phr)	水分量 (wt%)	印刷 性		
					種類	平均粒 子径 ( $\mu\text{m}$ )	最大粒 子径 ( $\mu\text{m}$ )	添加量 (phr)					
実施例 3	89	11	芳香族ジメチルウレア 3phr	無し	Cu	3	10	500	0.1	0.03	良	0/20	
実施例 4	96	4	芳香族ジメチルウレア 3phr	無し	SiO <sub>2</sub>	12nm	<5	2		0.10	良	0/20	
実施例 5	93	7	芳香族ジメチルウレア 3phr	無し	Cu	10	44	500		0.03	良	0/20	
比較例 3	96	4	2, 4-ジアミノ-6 - [2'-ウンデシル イミダゾリル- (1) ' ] -エチル-s-ト リアジン 1 phr	ジメチル ホルム アミド 55phr	SiO <sub>2</sub>	5	24	100	0.05	0.50	不 良	4/20	
比較例 4	96	4	芳香族ジメチルウレア 3phr	無し	SiO <sub>2</sub>	16.6	128	100		0.05	不 良	評価不可	
比較例 5	96	4	芳香族ジメチルウレア 3phr	無し	SiO <sub>2</sub>	12nm	<5	15		0.08	不 良	評価不可	

実施例 3 は、熱硬化性樹脂としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂を 89 ph  
r、硬化剤としてジシアンジアミド系硬化剤を 11 phr、硬化触媒として芳



香族ジメチルウレアを 3 p h r、フィラーとして平均粒子径  $3 \mu\text{m}$ 、最大粒子径  $10 \mu\text{m}$  の Cu 粉末を 500 p h r と、平均粒子径  $12 \text{nm}$ 、最大粒子径  $5 \mu\text{m}$  以下の  $\text{SiO}_2$  粉末を 2 p h r、消泡剤を 0.1 p h r、等を添加した充填材である。

## 【0052】

実施例 4 は、熱硬化性樹脂としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂を 96 p h r、硬化剤としてジシンアンジアミド系硬化剤を 4 p h r、硬化触媒として芳香族ジメチルウレアを 3 p h r、フィラーとして平均粒子径  $5 \mu\text{m}$ 、最大粒子径  $24 \mu\text{m}$  の  $\text{SiO}_2$  粉末を 100 p h r、消泡剤を 0.1 p h r、等を添加した充填材である。

## 【0053】

実施例 5 は、熱硬化性樹脂としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂を 93 p h r、硬化剤としてジシンアンジアミド系硬化剤を 7 p h r、硬化触媒として芳香族ジメチルウレアを 3 p h r、フィラーとして平均粒子径  $10 \mu\text{m}$ 、最大粒子径  $44 \mu\text{m}$  の Cu 粉末を 500 p h r と、平均粒子径  $12 \text{nm}$ 、最大粒子径  $5 \mu\text{m}$  以下の  $\text{SiO}_2$  粉末を 2 p h r、消泡剤を 0.1 p h r、等を添加した充填材である。

## 【0054】

比較例 3 は、熱硬化性樹脂としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂を 96 p h r、硬化剤としてジシンアンジアミド系硬化剤を 4 p h r、硬化触媒として 2,4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1)']-エチル-スタートリアジンを 1 p h r、溶剤としてジメチルホルムアミドを 55 p h r、フィラーとして平均粒子径  $5 \mu\text{m}$ 、最大粒子径  $24 \mu\text{m}$  の  $\text{SiO}_2$  粉末を 100 p h r、消泡剤を 0.1 p h r、等を添加した充填材である。

## 【0055】

比較例 4 は、熱硬化性樹脂としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂を 96 p h r、硬化剤としてジシンアンジアミド系硬化剤を 4 p h r、硬化触媒として芳香族ジメチルウレアを 3 p h r、平均粒子径  $16.6 \mu\text{m}$ 、最大粒子径  $128 \mu\text{m}$  の  $\text{SiO}_2$  粉末を 100 p h r と平均粒子径  $12 \text{nm}$ 、最大粒子径  $5 \mu\text{m}$  以下の

S i O<sub>2</sub>粉末を 2 p h r、消泡剤を 0. 1 p h r、等を添加した充填材である。

【 0 0 5 6 】

比較例 5 は、熱硬化性樹脂としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂を 9 6 p h r、硬化剤としてジシンアンジアミド系硬化剤を 4 p h r、硬化触媒として芳香族ジメチルウレアを 3 p h r、フィラーとして平均粒子径 1 2 n m、最大粒子径 5 μ m 以下の S i O<sub>2</sub>粉末を 1 5 p h r、消泡剤を 0. 1 p h r、等を添加した充填材である。

【 0 0 5 7 】

これら作製した充填材は、印刷をする前にカールフィッシャー水分計を用い、各充填材の水分量を測定した。

次に、前述の各充填材を用いて、図 1 に示す多層配線基板 1 を形成した。図 1 は、本発明が適用された多層配線基板 1 の構成を表す断面図である。図 1 に基づいて多層配線基板 1 の構成及び製造方法と、この多層配線基板 1 におけるスルーホール充填評価結果について説明する。

【 0 0 5 8 】

まず、厚みが 8 0 0 μ m のビスマレイミドートリアジン樹脂材料からなる配線基板 2 に 2 4 0 μ m の貫通孔を形成し、この貫通孔の内壁に厚みが 2 0 μ m の C u メッキをして導体 3 を形成し孔径が 2 0 0 μ m のスルーホール 4 を形成した。

次いで、配線基板 2 の上面に厚み 1 5 0 μ m の印刷マスクを設置し、充填材 5 を印刷してスルーホール 4 に充填した。その後、1 0 0 ℃～1 5 0 ℃の温度雰囲気中にこの配線基板 2 を放置し充填材 5 の仮硬化（完全に硬化が飽和していない状態）を行った。

【 0 0 5 9 】

次いで、配線基板 2 の表面を研磨し、配線基板 2 の充填材 5 を充填した部分を、顕微鏡で 5 0 倍に拡大して観察し、充填材 5 の上面が配線基板 2 の上下面より突き出しているか否かを確認し、突き出しているものは、研磨後凹みがなく、次のメッキ工程において問題がないので印刷性が良品とし、へこんでいるものは印刷性が不良とし表 2 に表した。

【 0 0 6 0 】

次いで、この研磨した表面に公知のデスミア及びメッキ法によって、充填材 5 の露出面を覆うように導体層 6 を積層した。その後、この配線基板 2 を 1 5 0℃～1 7 0℃の温度雰囲気中に放置し、充填材 5 を硬化させた。

このとき、導体層 6 の厚みを 2 0 μm に成るように Cu メッキを行った。その後、前記導体層 6 に、露光、現像、エッチング、剥離などの工程を加えて所定の導体パターンを形成した。

#### 【 0 0 6 1 】

次いで、導体層 6 の上面にフィルム状の樹脂材を加熱圧着して絶縁層 7 を積層した。

次いで、CO<sub>2</sub> レーザを用いて絶縁層 7 を貫通するバイアホール 8 を形成した。このとき、バイアホール 8 が配線基板 2 に形成した導体層 6 と重なる位置に形成した。その後、絶縁層 7 の上面に導体パターン層 9 を形成し、この導体パターン層 9 と充填材 5 の露出面を覆う導体層 6 とが接続されるようにするようにバイアホール 8 の内壁にそってバイア導体 1 0 を形成した。

#### 【 0 0 6 2 】

次いで、前記記載した積層工程を繰り返し、導体パターン層 9 の上面に絶縁層 1 1 と導体パターン層 1 2 を交互に積層することにより、配線基板 2 に複数の絶縁層 7、1 1 と導体層 6、導体パターン層 9、1 2 を積層した。その後、積層された最上面において、ソルダーレジスト層 1 3 を形成した。更に、積層された最上面の導体パターン層 1 2 に Ni メッキを行い、この Ni メッキの表面に Au メッキを行って多層配線基板 1 を形成した。

#### 【 0 0 6 3 】

次いで、多層配線基板 1 を、雰囲気温度を - 5 5℃～+ 1 3 0℃で 2 0 0 0 サイクル繰り返して熱衝撃試験を行った。その後、多層配線基板 1 を取り出し、スルーホール 4 の断面を、顕微鏡で 2 0 0 倍に拡大して観察し、充填材 5 と充填材 5 上面の導体層 6 又はスルーホール内 4 の導体 3 との剥離の有無、クラックの有無を確認した。更に、導体層 6 の上面に積層した絶縁層 7、導体パターン層 9、1 2、ソルダーレジスト層 1 3 等の剥離やクラックの有無を確認した。前記剥離又はクラックの何れかが発生したものは不良として計数し表 2 に表した。

## 【 0 0 6 4 】

表 2 に示すように、本発明の実施例 3、実施例 4、実施例 5 は、充填材 4 上面への導体層 6 を形成するにあたって印刷性が優れ、熱衝撃試験後に充填材 5 と充填材 5 上面の導体層 6 又はスルーホール 4 内の導体 3 との剥離やクラックが無く、更に、導体層 6 の上面に積層した絶縁層 7、導体パターン層 9、12、ソルダレジスト層 13 等の剥離やクラックがない多層配線基板 1 が得られた。

## 【 0 0 6 5 】

比較例 3 は、本発明の実施例 4 と比較すると、熱硬化性樹脂、硬化剤、フィラーは同一の原料が添加されているが、硬化触媒として本発明の芳香族ジメチルウレアに代えて 2, 4 - ジアミノ - 6 - [ 2 ' - ウンデシルイミダゾリル - ( 1 ) ] - エチル - s - トリアジンが添加され、更に溶剤が添加されたことにより、剥離やクラックが発生しており好ましくないことが判る。

## 【 0 0 6 6 】

比較例 4 は、本発明の実施例 3 と比較すると、熱硬化性樹脂、硬化剤、硬化触媒は同一の原料が添加されているが、比較例 4 に含有されているフィラーは平均粒子径が  $16.6 \mu\text{m}$ 、最大粒子径が  $128 \mu\text{m}$  とのものが添加され、実施例 3 に添加されているフィラーの平均粒子径及び最大粒子径より大きい。その結果、比較例 4 はスルーホールに対し充填材 5 の充填性が悪く、充填材 5 の下面は配線基板 2 の表面からへこんで形成され導体層 6 の印刷性が悪くなったことが判る。比較例 4 は、メッキ及び絶縁層 7 のラミネートが正常に行うことができなかったため、剥離又はクラックの発生数の評価は行わず、評価不可として表した。

## 【 0 0 6 7 】

比較例 5 は、本発明の実施例 4 と比較すると、熱硬化性樹脂、硬化剤、硬化触媒は実施例 3 と同一の原料が添加されているが、比較例 5 に添加されているフィラーは平均粒子径が  $12 \text{ nm}$ 、最大粒子径が  $5 \mu\text{m}$  以下であり、実施例 4 に添加したフィラーの平均粒子径及び最大粒子径より小さい。その結果、比較例 5 は充填材の粘度が上昇し、スルーホールに印刷して充填する際に作業性が悪く、充填不良が生じた。そして、充填材 5 の下面は配線基板 2 の表面からへこんで形成され充填材 5 の印刷性が悪くなったことが判る。比較例 5 は、メッキ及び絶縁

層 7 のラミネートが正常に行うことができなかったため、剥離又はクラックの発生数の評価は行わず、評価不可として表した。

## 【 0 0 6 8 】

## ③ピール強度の評価

まず、充填材を作製するために下記の原料を準備した。

熱硬化性樹脂として、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン製、商品名；エピコート 8 2 8）を準備した。硬化剤として、ジシアンジアミド系硬化剤（ジャパンエポキシレジン製、商品名；D I C Y 7；平均粒子径 7  $\mu$ m、粉末状）を準備した。硬化触媒として、ウレア系化合物である芳香族ジメチルウレア（サンアプロ製、商品名；U - C A T 3 5 0 2 T）と 2, 4 - ジアミノ - 6 - [ 2' - ウンデシルイミダゾリル - ( 1 ) ' ] - エチル - s - トリアジン（四国化成工業製、商品名；キュアゾール C 1 1 Z - A）を準備した。

## 【 0 0 6 9 】

フィラーとして、平均粒子径 5  $\mu$ m、最大粒子径 2 4  $\mu$ m の S i O<sub>2</sub> 粉末（電気化学工業製、商品名 F B - 5 L D X）を準備した。尚、前記フィラーは、いずれも略球形の粉末を準備した。さらに、消泡剤を（サンノプロ製商品名；ダブロー U 9 9）を準備した。

## 【 0 0 7 0 】

次に、表 3 に表した調合割合になるように各原料を秤量し、容器にに入れて攪拌した後、3 本ロールで混練をして充填材を調製した。本発明の実施例として、実施例 4 の調合組成を有する充填剤を作製するとともに、本発明の実施例 4 と比較するために比較例 6 の調合組成を有する充填剤を作成した。尚、表 3 において、各原料の添加量は、熱硬化性樹脂と硬化剤の和を 1 0 0 質量部とした質量部（p h r）で示した。

## 【 0 0 7 1 】

【表 3】

	充填材の調合組成							ピール強度 (kN/m)	
	熱硬化 性樹脂 の 添加量 (phr)	硬化剤の種類と 添加量(phr)	硬化触媒の種類と 添加量(phr)	フィラーの種類と添加量				PCT 前	PCT 後
				種類	平均粒 子径 ( $\mu$ m)	最大粒子 径 ( $\mu$ m)	添加量 (phr)		
実施例4	96phr	ジシアンジアミド 4phr	芳香族ジメチルウレア 3phr	SiO <sub>2</sub>	5	24	100	0.61	0.54
比較例6	95phr	2, 4-ジアミノ-6- 〔2'-メチルイミダゾ リル-(1')〕-エチル -s-トリアジン 5phr	なし					0.60	0.39

実施例 4 は、熱硬化性樹脂としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂を 9 6 p h  
r、硬化剤としてジシアンジアミド硬化剤を 4 p h r、硬化触媒として芳香族



ジメチルウレアを 3 p h r、フィラーとして平均粒子径  $5\ \mu\text{m}$ 、最大粒子径  $24\ \mu\text{m}$  の  $\text{SiO}_2$  粉末を 1 0 0 p h r、消泡剤を 0. 1 p h r、等を添加した充填材である。

## 【 0 0 7 2 】

比較例 6 は、熱硬化性樹脂としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂を 9 5 p h r、硬化剤としてイミダゾール硬化剤（2 M Z - A : 2, 4 - ジアミノ - 6 - [ 2 - ' - メチルイミダゾリル - ( 1 ' ) ] - エチル - s - トリアジン）を 5 p h r、フィラーとして平均粒子径  $5\ \mu\text{m}$ 、最大粒子径  $24\ \mu\text{m}$  の  $\text{SiO}_2$  粉末を 1 0 0 p h r、消泡剤を 0. 1 p h r、等を添加した充填材である。

## 【 0 0 7 3 】

これら作製した充填材を用い、厚みが  $800\ \mu\text{m}$  のビスマレイミド - トリアジン樹脂材料からなる配線基板上に  $100\ \mu\text{m}$  厚みになる様にスクリーン印刷を行った。その後、 $100^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$  の温度雰囲気中にこの配線基板を放置し充填材の仮硬化（完全に硬化が飽和していない状態）を行った。

## 【 0 0 7 4 】

次いで、配線基板の表面を研磨し、表面に公知のデスミア及びメッキ法によって、充填材の上面を覆うように導体層を積層した。この際、導体層は、材質が Cu であって、幅  $10\text{mm}$  の帯状に形成した。

その後、この配線基板を  $150^\circ\text{C} \sim 170^\circ\text{C}$  の温度雰囲気中に放置し、充填材を硬化させた。

## 【 0 0 7 5 】

次いで、この配線基板を、プレッシャークッカー試験槽に入れ、PCT（プレッシャークッカー試験）を行うとともに、PCT 前後における導体層と充填材とのピール強度試験を行った。この際、ピール強度試験は、充填材表面に形成した幅  $10\text{mm}$  の導体層の端部を僅かに引き剥がし、この端部を把持し、配線基板の面に対して垂直方向に  $50 \pm 1\text{mm/min}$  の速度で引き上げ、導体層が充填材から剥離する強度を測定した。また、PCT は、配線基板を、槽内温度が  $121^\circ\text{C}$ 、槽内気圧が  $2.1\text{atm}$ 、のプレッシャークッカー試験槽に 1 6 8 時間放置した。そして、PCT 前のピール強度と PCT 後のピール強度を表 3 に表した

## 【 0 0 7 6 】

表 3 に示すように、比較例 6 は、P C T 前のピール強度が 0. 6 0 k N / m、P C T 後のピール強度が 0. 3 9 k N / m であって、P C T によってピール強度が約 3 5 % 低下し、好ましくなかった。一方、本発明の実施例 4 は、P C T 前のピール強度が 0. 6 1 k N / m、P C T 後のピール強度が 0. 5 4 k N / m であって、P C T によるピール強度の低下を約 1 4 % まで抑制することができ、顕著な改善効果を得ることができた。

## 【 0 0 7 7 】

## ④各原料の添加量とフィラーの粒子径を変化させたスルホール充填評価

次に、実施例 3 に用いた充填剤、硬化剤、硬化触媒を用い、更に各原料の添加量とフィラーの粒子径を変化させ、前記の「②多層配線基板の作製とスルホール充填評価」と同様に、多層配線基板 1 を作製し、スルホール充填評価を行った。まず、充填材を作製するために下記の原料を準備した。

## 【 0 0 7 8 】

熱硬化性樹脂として、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン製、商品名；エピコート 8 2 8）、硬化剤として、ジシアンジアミド系硬化剤（ジャパンエポキシレジン製、商品名；D I C Y 7；平均粒子径 7  $\mu$  m、粉末状）、硬化触媒として、ウレア系化合物である芳香族ジメチルウレア（サンアプロ製、商品名；U - C A T 3 5 0 2 T）を準備した。

## 【 0 0 7 9 】

また、フィラーとして、平均粒子径 3  $\mu$  m、最大粒子径 1 0  $\mu$  m の C u 粉末（三井金属鉱業製、商品名 1 3 0 0 Y M）、平均粒子径 1 0  $\mu$  m、最大粒子径 4 4  $\mu$  m の C u 粉末（日本アトマイズ加工製、商品名 S F R - C u - 1 0）、平均粒子径 1. 5  $\mu$  m、最大粒子径 1 0  $\mu$  m の C u 粉末、平均粒子径 2. 5  $\mu$  m、最大粒子径 1 0  $\mu$  m の C u 粉末、平均粒子径 1 2 n m、最大粒子径 5  $\mu$  m 以下の S i O<sub>2</sub> 粉末（日本アエロジル製、商品名；R Y 2 0 0）、平均粒子径 0. 1  $\mu$  m、最大粒子径 5  $\mu$  m の S i O<sub>2</sub> 粉末、平均粒子径 1 2  $\mu$  m、最大粒子径 7 5  $\mu$  m の S i O<sub>2</sub> 粉末、等を準備した。尚、前記フィラーは、いずれも略球形の粉末を準

備した。さらに、消泡剤を（サンノプロ製商品名；ダブローU99）を準備した。

【0080】

次に、表4に表した調合割合になるように各原料を秤量し、容器にいれて攪拌した後、3本ロールで混練をして充填材を調製した。尚、表4において、各原料の添加量は、熱硬化性樹脂と硬化剤の和を100質量部とした質量部（p h r）で示した。

【0081】

【表 4】

	充填材の調合組成						印刷性		剥離又はクラックの発生	
	熱硬化性樹脂の添加量 (phr)	硬化剤の添加量 (phr)	硬化触媒の添加量 (phr)	フィラーの種類と添加量			スルーホール径 200 $\mu$ m	スルーホール径 50 $\mu$ m	スルーホール径 200 $\mu$ m	スルーホール径 50 $\mu$ m
				種類	平均粒子径	最大粒子径				
実施例 3	89	11	3phr	Cu	3 $\mu$ m	10 $\mu$ m	良好	(実施無し)	0/20	(実施無し)
				SiO <sub>2</sub>	12nm	<5 $\mu$ m				
実施例 6	96	4	0.5phr	Cu	10 $\mu$ m	44 $\mu$ m	良好	(実施無し)	0/20	(実施無し)
				SiO <sub>2</sub>	12nm	<5 $\mu$ m				
実施例 7	96	4	9phr	Cu	10 $\mu$ m	44 $\mu$ m	良好	(実施無し)	0/20	(実施無し)
				SiO <sub>2</sub>	12nm	<5 $\mu$ m				
比較例 8	95	5	3phr	Cu	10 $\mu$ m	44 $\mu$ m	良好	(実施無し)	0/20	(実施無し)
				SiO <sub>2</sub>	12nm	<5 $\mu$ m				
比較例 9	97	3	3phr	Cu	10 $\mu$ m	44 $\mu$ m	良好	(実施無し)	0/20	(実施無し)
				SiO <sub>2</sub>	12nm	<5 $\mu$ m				
比較例 10	96	4	3phr	Cu	1.5 $\mu$ m	10 $\mu$ m	良好	良好	0/20	0/20
				SiO <sub>2</sub>	12nm	<5 $\mu$ m				
比較例 11	96	4	3phr	Cu	10 $\mu$ m	44 $\mu$ m	良好	(実施無し)	0/20	(実施無し)
				Cu	2.5 $\mu$ m	10 $\mu$ m				
比較例 12	96	4	3phr	SiO <sub>2</sub>	0.1 $\mu$ m	5 $\mu$ m	良好	(実施無し)	0/20	(実施無し)
比較例 13	96	4	3phr	SiO <sub>2</sub>	12 $\mu$ m	75 $\mu$ m	良好	(実施無し)	0/20	(実施無し)

実施例 3 は、熱硬化性樹脂としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂を 89 p h r、硬化剤としてジシンアンジアミド系硬化剤を 11 p h r、硬化触媒として芳

香族ジメチルウレアを3 p h r、フィラーとして平均粒子径 $3\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $10\text{ }\mu\text{m}$ のCu粉末を500 p h rと、平均粒子径 $12\text{ nm}$ 、最大粒子径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の $\text{SiO}_2$ 粉末を2 p h r、消泡剤を0.1 p h r、等を添加した充填材である。

## 【0082】

実施例6は、熱硬化性樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂を96 p h r、硬化剤としてジシンアンジアミド系硬化剤を4 p h r、硬化触媒として芳香族ジメチルウレアを0.5 p h r、フィラーとして平均粒子径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $44\text{ }\mu\text{m}$ のCu粉末を500 p h rと、平均粒子径 $12\text{ nm}$ 、最大粒子径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の $\text{SiO}_2$ 粉末を2 p h r、消泡剤を0.1 p h r、等を添加した充填材である。

## 【0083】

実施例7は、熱硬化性樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂を96 p h r、硬化剤としてジシンアンジアミド系硬化剤を4 p h r、硬化触媒として芳香族ジメチルウレアを9 p h r、フィラーとして平均粒子径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $44\text{ }\mu\text{m}$ のCu粉末を500 p h rと、平均粒子径 $12\text{ nm}$ 、最大粒子径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の $\text{SiO}_2$ 粉末を2 p h r、消泡剤を0.1 p h r、等を添加した充填材である。

## 【0084】

実施例8は、熱硬化性樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂を95 p h r、硬化剤としてジシンアンジアミド系硬化剤を5 p h r、硬化触媒として芳香族ジメチルウレアを3 p h r、フィラーとして平均粒子径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $44\text{ }\mu\text{m}$ のCu粉末を500 p h rと、平均粒子径 $12\text{ nm}$ 、最大粒子径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の $\text{SiO}_2$ 粉末を2 p h r、消泡剤を0.1 p h r、等を添加した充填材である。

## 【0085】

実施例9は、熱硬化性樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂を97 p h r、硬化剤としてジシンアンジアミド系硬化剤を3 p h r、硬化触媒として芳香族ジメチルウレアを3 p h r、フィラーとして平均粒子径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒子径

44  $\mu\text{m}$ のCu粉末を500 phrと、平均粒子径12 nm、最大粒子径5  $\mu\text{m}$ 以下のSiO<sub>2</sub>粉末を2 phr、消泡剤を0.1 phr、等を添加した充填材である。

## 【0086】

実施例10は、熱硬化性樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂を96 phr、硬化剤としてジシンアンジアミド系硬化剤を4 phr、硬化触媒として芳香族ジメチルウレアを3 phr、フィラーとして平均粒子径1.5  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径10  $\mu\text{m}$ のCu粉末を150 phrと、平均粒子径12 nm、最大粒子径5  $\mu\text{m}$ 以下のSiO<sub>2</sub>粉末を2 phr、消泡剤を0.1 phr、等を添加した充填材である。

## 【0087】

実施例11は、熱硬化性樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂を96 phr、硬化剤としてジシンアンジアミド系硬化剤を4 phr、硬化触媒として芳香族ジメチルウレアを3 phr、フィラーとして平均粒子径10  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径44  $\mu\text{m}$ のCu粉末を750 phrと、平均粒子径2.5  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径10  $\mu\text{m}$ のCu粉末を250 phr、消泡剤を0.1 phr、等を添加した充填材である。

## 【0088】

実施例12は、熱硬化性樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂を96 phr、硬化剤としてジシンアンジアミド系硬化剤を4 phr、硬化触媒として芳香族ジメチルウレアを3 phr、フィラーとして平均粒子径0.1  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径5  $\mu\text{m}$ のSiO<sub>2</sub>粉末を100 phr、消泡剤を0.1 phr、等を添加した充填材である。

## 【0089】

実施例13は、熱硬化性樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂を96 phr、硬化剤としてジシンアンジアミド系硬化剤を4 phr、硬化触媒として芳香族ジメチルウレアを3 phr、フィラーとして平均粒子径12  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径75  $\mu\text{m}$ のSiO<sub>2</sub>粉末を100 phr、消泡剤を0.1 phr、等を添加した充填材である。



## 【 0 0 9 0 】

次に、前述の各充填材を用いて、前記の「②多層配線基板の作製とスルーホール充填評価」と同様に、厚みが $800\mu\text{m}$ のビスマレイミドートリアジン樹脂材料からなる配線基板2に $240\mu\text{m}$ の貫通孔を形成し、この貫通孔の内壁に厚みが $20\mu\text{m}$ のCuメッキをして導体3を形成し孔径が $20.0\mu\text{m}$ のスルーホール4を形成し、多層配線基板1を作製し、印刷性、剥離又はクラック等を評価し、その結果を表4に表した。更に、実施例10の充填材については、厚みが $400\mu\text{m}$ のビスマレイミドートリアジン樹脂材料からなる配線基板2に $100\mu\text{m}$ の貫通孔を形成し、この貫通孔の内壁に厚みが $25\mu\text{m}$ のCuメッキをして導体3を形成し孔径が $50\mu\text{m}$ のスルーホール4を形成し、多層配線基板1を作製し、印刷性、剥離又はクラック等を評価し、その結果を表4に表した。

## 【 0 0 9 1 】

表4に示すように、本発明の実施例3、実施例6～13は、充填材4上面への導体層6を形成するにあたって印刷性が優れ、熱衝撃試験後に充填材5と充填材5上面の導体層6又はスルーホール4内の導体3との剥離やクラックが無く、更に、導体層6の上面に積層した絶縁層7、導体パターン層9、12、ソルダーレジスト層13等の剥離やクラックがない多層配線基板1が得られた。すなわち、各原料の添加量は、熱硬化性樹脂と硬化剤との和を100質量部とした質量部（phr）で示すと、熱硬化性樹脂が89phr以上97phr以下、硬化剤が3phr以上11phr以下、硬化触媒が0.5phr以上9phr以下、フィラーが100phr以上1000phr以下、の範囲で、印刷性が優れ剥離やクラックがない多層配線基板1が得られた。また、フィラーは、平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $12\mu\text{m}$ 以下、最大粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上 $75\mu\text{m}$ 以下、の範囲で印刷性が優れ剥離やクラックがない多層配線基板1が得られた。

## 【 0 0 9 2 】

前記の構成を有する本発明の充填材及びそれを用いた多層配線基板並びに多層配線基板の製造方法の作用効果を、以下に記載する。

本発明の実施の形態による充填材5は、熱硬化性樹脂と硬化剤が相溶した樹脂にフィラーが均一に含有されるので、配線基板2に形成したスルーホール4に充

填して用いると、充填材 5 上面への導体層 6 を形成する際に印刷性が向上し導体層 6 との密着強度が良好であった。そして、この充填材 5 を用いた多層配線基板 1 は、サーマルサイクル試験を行うと、充填材 5 と充填材 5 上面の導体層 6 又はスルーホール 4 内の導体 3 との剥離やクラックが低減でき、更に、導体層 6 の上面に積層した絶縁層 7、11、導体パターン層 9、12、ソルダーレジスト層 13 等の剥離（デラミネーション）やクラックが低減でき信頼性が良好であった。

#### 【0093】

また、本発明の充填材 4 に含有されるフィラーの平均粒子径が  $0.1\ \mu\text{m}$  以上  $12\ \mu\text{m}$  以下、最大粒子径が  $75\ \mu\text{m}$  以下の略球形を用いることによって、スルーホール 4 の孔径が  $200\ \mu\text{m}$  以下であっても、スルーホール 4 内にまんべんなく充填され、硬化した後は配線基板 2 の表面からへこむことがないので、導体層 6 を印刷するための印刷性が良好であった。

#### 【0094】

尚、本発明の実施の形態において、Cu をメッキして導体層 6 や導体パターン層 9、12 を形成したが、低抵抗を有し精度良く積層できる他の金属をメッキしても良い。

また、本発明の実施の形態において、多層配線基板 1 の上面の導体パターン層 12 に Ni をメッキし、さらにその上面に Au をメッキしたが、この導体パターン層 12 の上面には低抵抗を有する他の金属をメッキしても良いし、しなくても良い。

#### 【図面の簡単な説明】

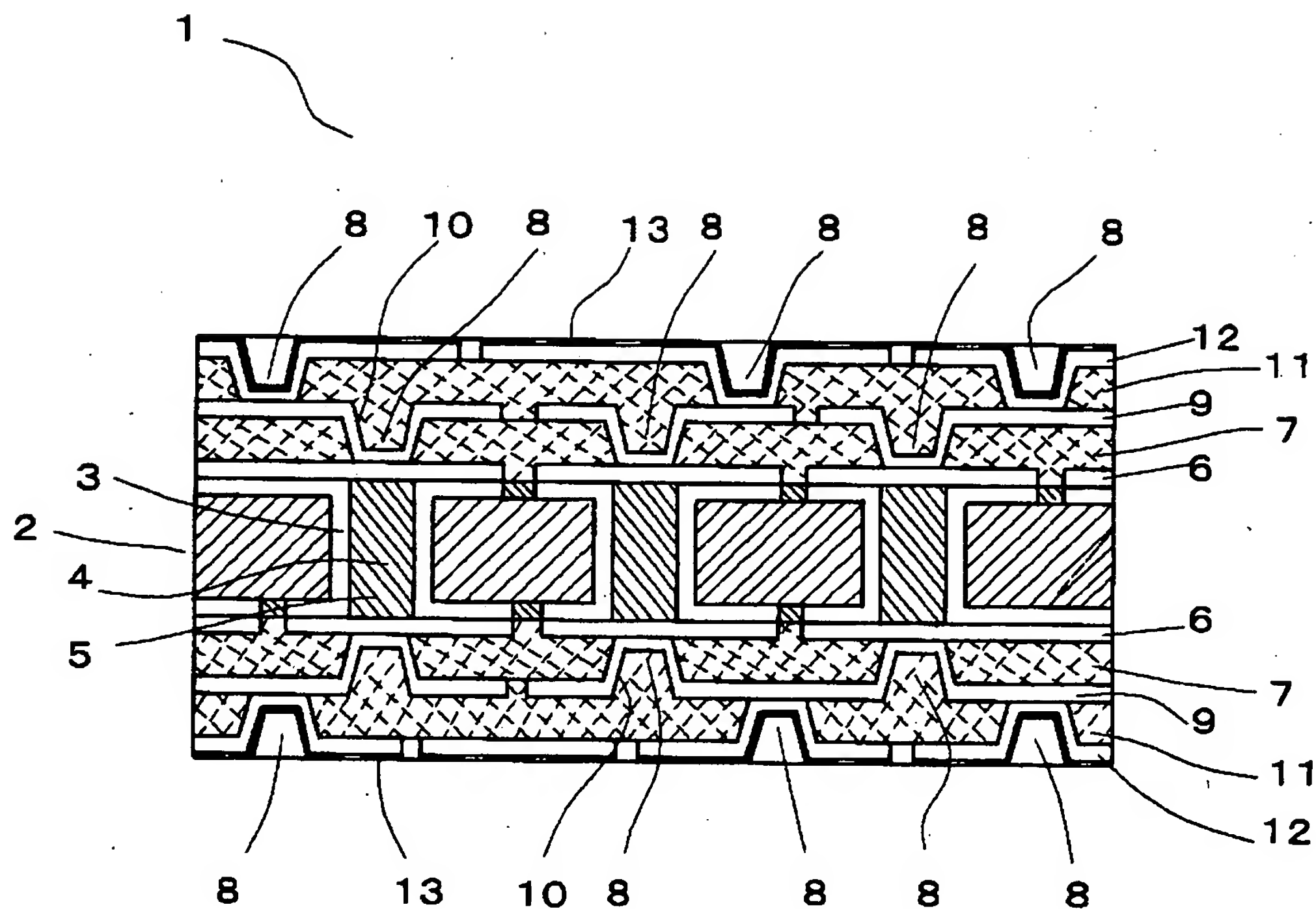
【図 1】 本発明が適用された実施例の多層配線基板の構成を表す断面図である。

#### 【符号の説明】

1…多層配線基板、2…配線基板、3…導体、4…スルーホール、5…充填材、6…導体層、7,11…絶縁層、8…バイアホール、10…バイア導体、9,12…導体パターン層、13…ソルダーレジスト層。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スルーホールに充填された充填材とこの充填材の上面に印刷した導体層との密着強度が優れ、熱衝撃試験やプレッシャークッカー試験などにおいて、充填材とその上面に積層した導体層との接続界面との間隙（デラミネーション）や、クラックなどの発生を低減できる充填材及びそれを用いた多層配線基板並びに多層配線基板の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 フィラーと熱硬化性樹脂と硬化剤と硬化触媒とを含有し、溶剤を含有しない充填材であって、前記熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂、前記硬化剤としてジシアンジアミド系硬化剤、前記硬化触媒としてウレア系化合物を含有する充填材を用いる。そして、前記充填材を配線基板 2 に形成されたスルーホールに 4 充填し、この充填材 5 の露出面に導体層 6 を形成し、順次絶縁層 7、11 と導体パターン層 9、12 とを積層して多層配線基板 1 を形成する。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 2 5 4 7 7
受付番号	5 0 3 0 0 7 2 4 1 0 7
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0 0 9 3
作成日	平成 1 5 年 5 月 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000004547
【住所又は居所】	愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号
【氏名又は名称】	日本特殊陶業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100082500
【住所又は居所】	愛知県名古屋市中区錦 2 丁目 9 番 2 7 号 名古屋 繊維ビル
【氏名又は名称】	足立 勉

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 4 5 4 7 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 8 日

[ 変更理由 ] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号

氏 名 日本特殊陶業株式会社